



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.12.74 (P. 176538)

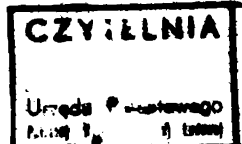
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1978

MKP C05c 1/02

Int. Cl.² C05C 1/02



Twórcy wynalazku: Wojciech Jerzykiewicz, Zbigniew Krasnodebski,
Gerard Bekierz, Jerzy Simonides, Zbigniew Szopa,
Mirosław Młynarczyk, Janusz Pandel
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn, Zakłady Azotowe, Kę-
dzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania środków antyzbrylających

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środków antyzbrylających dla produktów sypkich, pylistych i higroskopijnych, zwłaszcza dla nawozów sztucznych i ich mieszanek.

Przy przechowywaniu i manipulacji sypkimi materiałami, stanowiącymi produkty przemysłu chemicznego i pokrewnych, takimi jak sole mineralne, różne związki nieorganiczne i organiczne, w tej liczbie również i nawozy sztuczne dochodzi często do zbrylania się tych materiałów, co utrudnia ich dystrybucję lub jak w przypadku nawozów sztucznych uniemożliwia wysiewanie ich na polach uprawnych przy pomocy mechanicznych urządzeń rozsiewających. Przyczyną zbrylenia się materiałów sypkich są najczęściej ich własności higroskopijne lub zmieniające się warunki otoczenia i zmiana wilgotności powietrza. Niepożądanym zjawiskiem przy posługiwaniu się materiałami sypkimi jest również pylenie się tych materiałów, spowodowane nadmiernym ich rozdrobnieniem.

Często stosowanym zabiegiem przeciwdziałającym pyleniu się a częściowo i zbrylaniu materiałów sypkich a szczególnie nawozów sztucznych jest granulacja, która ułatwia przede wszystkim wysiewanie nawozów nie zapewniając jednak odporności na zbrylanie się materiału. Najbardziej skutecznym sposobem przeciwdziałania zbrylaniu się materiałów sypkich, pylistych i higroskopijnych okazało się wprowadzenie do nich odpowiednich środków antyzbrylających.

2

Znane są środki antyzbrylające stosowane jako dodatki do nawozów sztucznych lub ich mieszanek na przykład z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 186 828. Środek taki składa się ze składnika kationoaktywnego, substancji powierzchniowo czynnej oraz rozpuszczalnika. Jako składnik kationoaktywny stosuje się aminy alifatyczne o ogólnym wzorze $R-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, gdzie R jest rodnikiem o 6–22 atomów węgla, względnie sole tych amin i kwasów takich jak chlorowodorowy, octowy lub kwasy tłuszczowe, zawierające 8 do 25 atomów węgla w cząsteczce.

Rozpuszczalnikami są oleje mineralne lub nityle otrzymane przez amonolizę i odwodnienie kwasów tłuszczowych zawierających od 6 do 22 atomów węgla lub przez amonolizę i dehydratację mieszaniny kwasów tłuszczowych otrzymanych przez hydrolizę olejów roślinnych, takich jak olej sojowy, olej talowy, olej kokosowy i olej z nasion bawełny.

Składnikiem powierzchniowo-czynnym może być mydło mahońowe, alkilooarylosulfoniowy metali alkalicznych, produkty kondensacji tlenu etylenu z aminami tłuszczowymi, polimery tlenu etylenu z tlenkiem propylenu oraz produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z tlenkiem etylenu.

Środek o podanym wyżej składzie, sporządzony przez zmieszanie trzech podstawowych składników, nanosi się na materiały sypkie, nawozy lub mie-

szanki nawozowe przez natryskiwanie przy pomocy dysz w odpowiednich urządzeniach obrotowych. W zależności od stopnia wilgotności materiału natryskiwanego wprowadza się do środka zmienne ilości wody a po natryskaniu materiał poddaje się ewentualnie suszeniu.

Środek opisany we wspomnianym wyżej opisie patentowym USA jakkolwiek spełnia założone wymagania i wprowadzony do nawozów sztucznych i ich mieszanek chroni je przed zbrilaniem, to jednak wymaga do jego sporządzania stosunkowo drogich chemikaliów w postaci określonych gotowych wyrobów przemysłu chemicznego takich jak aminy, wieloaminy i ich sole oraz środki powierzchniowoczyste.

Cel i wynalazek było opracowanie sposobu wytwarzania tanich środków antyzbrilających w oparciu o łatwo dostępną i tanią bazę surowcową, jaką stanowi pozostałość podestylacyjna produktu uwodornienia nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych do odpowiednich alkoholi tłuszczowych.

Istota wynalazku polega na poddaniu kondensacji pozostałości podestylacyjnej produktu uwodornienia do alkoholi tłuszczowych nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych, o długości łańcucha węglowodorowego od 8 do 25 atomów węgla, lub mieszaniny obu rodzajów pozostałości, stanowiącej 5—15% wagowych produktu uwodornienia, złożonej z 5—20% wagowych alkoholi tłuszczowych, 20—45% wagowych dimerów alkoholi tłuszczowych, 0,5—5% wagowych kwasów tłuszczowych, i z 25—70% wagowych trimerów alkoholi tłuszczowych i innych wysokocząsteczkowych związków organicznych i polimerów, z wieloaminami, takimi jak etylenodwuamina, 1,3-propylenodwuamina i trójetylenodwuamina lub z ich mieszaninami, w ilości 5—30% wagowych w stosunku do pozostałości podestylacyjnej.

Proces kondensacji prowadzi się przez podgrzewanie obu składników w temperaturze 60—100°C w ciągu 0,5 do 3 godzin i oddestylowanie pod ciśnieniem normalnym lub obniżonym nie związanej wieloaminy i ewentualne zmieszanie otrzymanego produktu kondensacji z olejem mineralnym w stosunku 20—50 części wagowych tego produktu na 50—80 części wagowych oleju.

Sposobem według wynalazku pozostałość podestylacyjną produktu uwodornienia kwasów tłuszczowych, nasyconych lub nienasyconych, do odpowiednich alkoholi lub mieszaninę obu rodzajów pozostałości poddaje się reakcji z wieloaminami stosując 5—30% wagowych wieloaminy lub mieszaniny wieloamin w stosunku do ilości pozostałości i mieszając składniki w temperaturze 60—90°C w czasie 1—3 godzin. Po zakończeniu reakcji usuwa się nadmiar wieloaminy przez oddestylowanie pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym. Otrzymane w ten sposób środki antyzbrilające zastosowane do saletrzaku w ilości 0,1% wagowych wykazują skuteczność antyzbrilającą w granicach 90—100% i to zarówno stosowane bez udziału rozpuszczalnika jak i w postaci 20—40% mieszaniny z olejami mineralnymi. Dodatek olejów mineralnych w podanych wyżej ilościach

nie obniża w sposób widoczny działania antyzbrilającego środka a jedynie zmniejsza lepkość czyniąc go wydajniejszym w stosowaniu.

Przykład I. W trójściennej kolbie o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło i termometr umieszczono 200 g pozostałości po destylacji produktu uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych do nasyconych alkoholi tłuszczowych oraz 60 g 95%-owej etylenodwuaminy. Zawartość kolby podgrzano do 80°C i mieszano w tej temperaturze przez 1,5 godziny. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar etylenodwuaminy.

Otrzymanym w ten sposób środkiem spryskano w obracającym się bębnie saletrzak stosując środek w ilości 1 g na 1 kg saletrzaku. Natryskiwanie prowadzono przy pomocy układu dysz rozpylając środek do postaci mgły. Spryskany środkiem saletrzak prasowano w wypraski o kształcie walców $\varnothing 30$ mm i h — 70 mm stosując nacisk 4 KG przez okres 23 godzin w zmieniającej się co godzinę temperaturze od 22—25°C do 42—45°C.

W identyczny sposób i w tych samych warunkach sporządzono wypraski z czystego saletrzaku. Otrzymane próbki poddano kontrolowanemu zgniataniu. Skuteczność działania środka antyzbrilającego obliczona wg wzoru

$$S = \frac{P_0 - P}{P_0} \cdot 100\%$$

gdzie S — skuteczność

P_0 — nacisk w KG potrzebny do rozgniecenia próbki wykonanej z samego saletrzaku

P — nacisk w KG potrzebny do rozgniecenia próbki saletrzaku natryskiwanego środkiem antyzbrilującym, wynosiła 97%.

Przykład II. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 200 g pozostałości po destylacji alkoholi nienasyconych i 15 g 95% etylenodwuaminy, całość podgrzano do 90°C i w tej temperaturze mieszano przez 2 godziny. Otrzymany środek zbadano na skuteczność działania antyzbrilającego dla saletrzaku według sposobu jak w przykładzie I. Skuteczność wynosiła 98%.

Przykład III. Środek antyzbrilający otrzymany jak w przykładzie I zmieszano w temperaturze 45°C z olejem wrzecionowym w ilości 30% wagowych środka i 70% wagowych oleju. Oznaczona jak w przykładzie I skuteczność działania wynosiła 96%.

Przykład IV. 200 g pozostałości po destylacji alkoholi nasyconych otrzymanych przez uwodornienie nasyconych kwasów tłuszczowych zmieszano z 60 g 35% etylenodwuaminy i ogrzewano w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny. Nadmiar etylenodwuaminy oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Skuteczność działania antyzbrilającego otrzymanego produktu oznaczona w sposób jak w przykładzie I wynosiła 96%.

Przykład V. 200 g mieszaniny pozostałości po destylacji nasyconych alkoholi tłuszczowych i pozostałości po destylacji nienasyconych alkoholi tłuszczowych w stosunku 1:1 potraktowano 15 g

95% etylenodwuaminy w warunkach jak w przykładzie II. Otrzymany produkt posiadał skuteczność działania antyzbrylającego 98% a w postaci 30% mieszaniny z olejem wrzecionowym 96%.

Przykład VI. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 200 g mieszaniny pozostałości po destylacji alkoholi nasyconych i nienasyconych w stosunku wagowym 1:1 i 20 g 1,3 propylenodwuaminy. Całość ogrzano do temperatury 90°C i mieszano przez 1 godzinę. Oznaczono skuteczność antyzbrylającą otrzymanego środka i jego 30% mieszaniny z olejem maszynowym w obu wypadkach wynosiła ona 95%.

Przykład VII. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 200 g pozostałości po destylacji alkoholi nasyconych i 30 g trójetylenoczteroaminy. Zawartość kolby podgrzano do temperatury 75°C i w tej temperaturze mieszano przez 2 godziny, a następnie nadmiar trójetylenoczteroaminy oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt wykazywał skuteczność antyzbrylającą oznaczoną jak w przykładzie I równą 96%.

Przykład VIII. 200 g pozostałości po destylacji alkoholi nienasyconych potraktowano 30 g trójetylenoczteroaminy w warunkach jak w przykładzie VII. Otrzymany produkt wykazywał skuteczność antyzbrylającą oznaczoną jak w przykładzie I równą 98% a w postaci 50% mieszaniny z olejem maszynowym 97%.

Przykład IX. 200 g mieszaniny pozostałości po destylacji alkoholi nasyconych i pozostałości po alkoholach nienasyconych w stosunku wagowym

1:1 potraktowano trójetylenoczteroaminą jak w przykładzie VII. Otrzymany produkt posiadał skuteczność antyzbrylającą 98% a w postaci 50% mieszaniny z olejem wrzecionowym 97%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środków antyzbrylających dla produktów sypkich, pylistych i higroskopijnych a zwłaszcza dla nawozów sztucznych; **znamienny tym, że** pozostałość podestylacyjną produktu uwodornienia do alkoholi tłuszczowych nienasyconych lub nasyconych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha węglowodorowego od 8 do 25 atomów, lub mieszaninę obu rodzajów pozostałości, złożoną z 5—20% wagowych alkoholi tłuszczowych, z 20—45% wagowych dimerów tych alkoholi, z 0,5—5,0% wagowych kwasów tłuszczowych i z 25—70% wagowych trimerów alkoholi tłuszczowych i innych wysokocząsteczkowych związków organicznych i polimerów, poddaje się reakcji z wieloaminami, takimi jak etylenodwuamina, 1,3-propylenodwuamina i trójetylenoczteroamina lub z ich mieszaninami w ilości 5—30% wagowych w stosunku do pozostałości podestylacyjnej, przez podgrzewanie w temperaturze 60—100°C w ciągu 0,5 do 3 godzin, po czym oddestylowuje się pod ciśnieniem normalnym lub obniżonym nie związaną wieloaminą a produkt reakcji ewentualnie miesza się z olejami mineralnymi w stosunku 20—50 części wagowych na 50—80 części wagowych oleju.